

## 탄소나노섬유 표면 구리 무전해 도금에 미치는 분산제와 도금 전처리의 영향

한준현\* · 석현광 · 이상수<sup>a</sup> · 지광구

한국과학기술연구원 기능금속 연구센터, <sup>a</sup>한국과학기술연구원 하이브리드재료 연구센터

### Effects of Surfactant and Preplate Process on Electroless Copper Plating on Carbon Nano-fiber

Jun Hyun Han\*, Hyun Kwang Seok, Sang Soo Lee<sup>a</sup> and Kwang Koo Jee

Advanced Functional Materials Research Center, Korea Institute of Science & Technology,  
Seoul 136-791, Korea

<sup>a</sup>Hybrid Materials Research Center, Korea Institute of Science & Technology,  
Seoul 136-791, Korea

(Received February 18, 2009; Revised March 11, 2009; Accepted March 25, 2009)

**Abstract** This paper deals with the effects of the surfactant and preplate process (sensitization and activation) on electroless copper plating on carbon nano-fiber (CNF). Ultrasonic irradiation was applied both during dispersion of CNF and during electroless plating containing preplate process. The dispersion of CNF and flatness of the plated copper film were discussed based on the changes in surfactant concentration and preplate process time. It was clearly shown that high concentration of surfactant and long time of preplate process could promote the agglomeration of CNF and uneven copper plating on CNF.

**Keywords** : Carbon nano-fiber, Electroless plating, Copper, Surfactant, Preplate process

## 1. 서 론

탄소나노섬유(carbon nano-fiber, CNF)는 탄소나노튜브와 더불어 우수한 전기전도도, 높은 탄성률과 인장강도를 지니고 있어 고강도 전도성 플렉시블 투명 필름, 고강도 금속기지 도전성 소재 등과 같은 고강도 전도성 소재에 적용될 수 있을 뿐만 아니라, 자동차, 우주 항공, 수송기 등과 같이 가벼우며 강도가 높은 고 비강도 금속기지 복합소재에도 응용이 가능하다[1-5].

최근 자동차 업계에서는 지구 온난화의 주범인 자동차의 CO<sub>2</sub> gas 등의 유해 배기가스 억제노력이 선진국을 중심으로 강화되면서 자동차 업계의 연비개선 노력이 경쟁적으로 이루어지고 있으며, 수송기계

를 대표하는 자동차 부품에 기존 철계 소재를 가벼운 알루미늄으로 대체하려는 노력이 활발히 이루어지고 있다. 특히 미래형 자동차인 연료전지차량 또는 하이브리드 차량의 중량 경감 및 고기능 특성을 부여하기 위해서는 기존 경량 알루미늄 재료의 특성을 극대화할 수 있는 고 특성 알루미늄 부품소재의 적용 필요성이 급격히 증대되고 있다. 그러나 기존 철계 소재를 일반적인 알루미늄 합금 소재로 대체하는 경우, 철계 소재 대비 낮은 물리적, 기계적 특성으로 인해 실질적인 상용화 적용은 미비한 상황이다. 따라서 기존 알루미늄 소재의 부품 적용 한계성을 극복하고 자동차용 부품의 요구특성 만족 및 차량의 경량화를 실현시키기 위해서는 고기능 탄소나노섬유가 첨가된 금속기지 복합재료의 개발이 매우 중요하다.

\*Corresponding Author : [Tel : +82-2-958-5447; E-mail : jhhan@kist.re.kr]

그런데 탄소나노섬유는 서로 뭉치려는 성질이 강하며 비중 또한 알루미늄 보다 낮기 때문에 액상 알루미늄 내에서 고르게 분포하기 매우 어렵다. 따라서 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 분산제를 사용하거나[6-9], 기계적 혼합법을 사용하는 등[10-12] 분산성을 향상시키기 위한 많은 노력들이 시도되고 있지만 아직 좋은 연구 성과는 매우 미흡한 편이다.

본 연구에서는 알루미늄 기지 내 탄소나노섬유의 뭉침 방지와 균일분산을 위해 탄소나노섬유를 알루미늄 기지 내에 첨가하여 복합화하기 이전에 탄소나노섬유를 분산제를 사용하여 초음파 교반하였으며, 탄소나노섬유와 알루미늄과의 비중차이를 줄이기 위해 탄소나노섬유 표면에 알루미늄보다 비중이 큰 구리층을 코팅하였고, 코팅방법으로는 무전해 도금법을 이용하였다. 이때 분산제의 종류와 농도 및 구리 무전해 도금 공정 중 전처리 공정인 민감화, 활성화 공정에 의해 구리 도금층의 형상과 두께가 달라질 뿐만 아니라 탄소나노섬유의 분산 상태에도 영향을 미치므로 본 연구에서는 탄소나노섬유표면의 구리 무전해 도금 시 분산제의 농도와 도금 전처리공정 시간이 탄소나노섬유 표면의 구리도금과 탄소나노섬유 분산에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용된 탄소나노섬유는 일본의 Showa Denko(昭和電工) (주)에서 CVD방식에 의해 촉매 존재 하에서 기상에서 제조된(vapor grown carbon nano-fiber, VGCNF) 직경 약 200 nm, 길이 약 10  $\mu\text{m}$ 의 탄소나노섬유로 그림 1의 SEM 사진에서 보는 바와 같이 제조된 탄소나노섬유들은 비교적 직선모양의 균일한 직경으로 제조되었지만 부분적으로 서로 뭉쳐있거나 엉켜있음이 관찰되었다. 이러한 탄소나노섬유의 뭉침 해소와 기지 내 균일한 분산을 위해 본 연구에서는 분산제를 사용하였으며 사용된 분산제는 폴리카르본산아민이다. 분산제 용액의 농도가 탄소나노섬유의 분산과 구리도금에 미치는 영향을 고찰하기 위해 저농도( $3.125 \times 10^{-4}\%$ )와 고농도( $6.25 \times 10^{-4}\%$ )의 폴리카르본산아민 용액을 준비하였으며, 서로 다른 농도의 분산제 용액에 탄소나노섬유를 첨가한 후 330 W의 초음파 교반장치를 이용하여 1시간 동안 교반하였다.

**Table 1. Condition of preplate process**

| Component         | Condition |
|-------------------|-----------|
| SnCl <sub>2</sub> | 10.0 g/l  |
| PdCl <sub>2</sub> | 0.5 g/l   |
| Immersion time    | 7,30 min  |
| Temperature       | 25°C      |

분산제 용액 내에서의 초음파 교반 후 증류수를 사용하여 탄소나노섬유를 세척한 다음 도금전처리 공정한 민감화 공정과 활성화 공정을 진행하였다. 민감화 공정은 표 1에서와 같이 10 g/l 농도의 SnCl<sub>2</sub> 용액에 탄소나노섬유를 넣고 7분 혹은 30분 동안 초음파 교반하였으며, 민감화 공정이 끝난 탄소나노섬유는 증류수를 이용하여 세척한 다음 0.5 g/l 농도의 PdCl<sub>2</sub> 용액 내에서 7분 혹은 30분 동안 활성화 처리를 진행하였다. 활성화 처리가 끝난 탄소나노섬유 표면에 구리를 코팅하기 위해 무전해 도금법을 이용하였다. 도금액은 수용액상태에서 구리이온을 제공하기 위해 황산구리가 첨가되었고, 착화제로 EDTA, 구리이온의 환원제로 포름알데히드, 그 밖에 포름알데히드의 환원제로의 효율을 향상시키며 도금액을 안정화 시키기 위해 수산화나트륨을 첨가하였다. 무전해 도금은 초음파 교반 하에서 진행되었으며 도금시간은 각각 5분, 10분 이었고, 도금 시 도금액의 온도는 40°C로 유지되었다. 도금이 끝난 후 시료는 증류수에 세척한 후 60°C 오븐에서 건조되었다.

표 2는 본 연구에서 분산제 농도와 도금 전처리 시간, 무전해 도금 시간을 변화시키며 제조한 시료의 공정조건들을 나타낸 것이다. 표 2에서 알 수 있는 바와 같이 분산제 사용 유무와 분산제 용액의 농도 변화, 도금 전처리(민감화, 활성화) 시간을 7분, 30분,

**Table 2. Conditions of surfactant and electroless plating for copper coating on CNF**

| Condition | Surfactant | Preplate time (Sensitization/activation) | Electroless plating time |
|-----------|------------|--|--------------------------|
| 1         | no use     | 30 min/30 min                            | 10 min                   |
| 2         | no use     | 7 min/7 min                              | 10 min                   |
| 3         | high cone. | 30 min/30 min                            | 10 min                   |
| 4         | high cone. | 7 min/7 min                              | 10 min                   |
| 5         | low cone.  | 30 min/30 min                            | 10 min                   |
| 6         | low cone.  | 7 min/7 min                              | 10 min                   |
| 7         | low cone.  | 7 min/7 min                              | 5 min                    |

구리 무전해 도금 시간을 5분, 10분으로 변화시키면서 시료를 제작하였다.

구리 무전해 도금 후 건조된 탄소나노섬유는 주사전자현미경(SEM: scanning electron microscope, HITACH)을 이용하여 탄소나노섬유의 구리도금 상태와 분산상태가 관찰되었으며 구리 도금층의 두께도 측정되었다. 또한 도금층의 성분들은 SEM에 부착된 에너지분산분광계(EDS: energy dispersive spectrometer, Oxford)를 이용하여 분석되었다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 분산제 용액 내에서 1 시간동안 초음파 교반시킨 후 건조된 탄소나노섬유의 SEM 사진이다. 그림 1에서 보여준 분산제 처리 이전의 사진과 비교해 볼 때 탄소나노섬유의 부분적인 뭉침현상이 많이 개선되었음을 알 수 있다. 따라서 그림 2로부터 본 연구에서 사용된 폴리카르복산아민이 탄소나노섬유의 분산성 개선에 효과가 있음을 알 수 있었다.

그림 3은 표 2의 조건 1, 2에서 제시한 바와 같이 분산제를 사용하지 않고 무전해 도금 전처리 공정인 민감화 처리와 활성화 처리를 한 후 10분간 무전해 도금을 행한 시료의 SEM 사진으로서, 그림 3(a), (b)는 민감화, 활성화 처리를 각각 30분, 3(c), (d)는 각각 7분 실시한 후의 형상을 나타낸다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 전처리 공정을 30분 동안 실시한 후 구리 도금된 시료에서는 탄소나노섬유가 서로 심하게 뭉쳐있었으며 전처리 시간을 7분으로 감소함에 따라 이러한 뭉침 현상은 많이 개선되

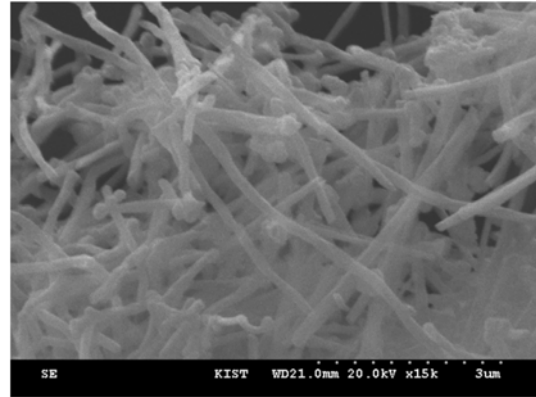
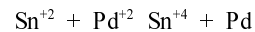


Fig. 2. SEM photograph of VGCNF sonicated in surfactant solution.

었다. 이러한 현상을 이해하기 위해 구리의 무전해 도금 시 전처리 과정(민감화, 활성화)을 고찰하였다. 구리의 무전해 도금 전처리 과정에 사용되는  $\text{SnCl}_2$ 와  $\text{PdCl}_2$ 는 증류수 안에서 이온으로 분해되며 이온 상태로 분해된 두  $\text{Sn}^{+2}$ 와  $\text{Pd}^{+2}$ 이온들은 아래의 반응식을 통해 탄소나노섬유 표면에 Pd의 얇은 층을 형성하게 된다.



따라서 구리의 무전해 도금공정 시 전처리 공정에서 이미 얇게 코팅된 Pd층 위에 구리가 도금되는데 그림 3(a), (b)와 같이 전처리 공정 시간이 긴 경우 과도한 양의 Pd코팅으로 인접한 탄소나노튜브들이 서로 붙게 되고 또한 분산제 처리를 하지 않음에 기인한 탄소나노섬유의 뭉침 부분들이 많이 존재함으로

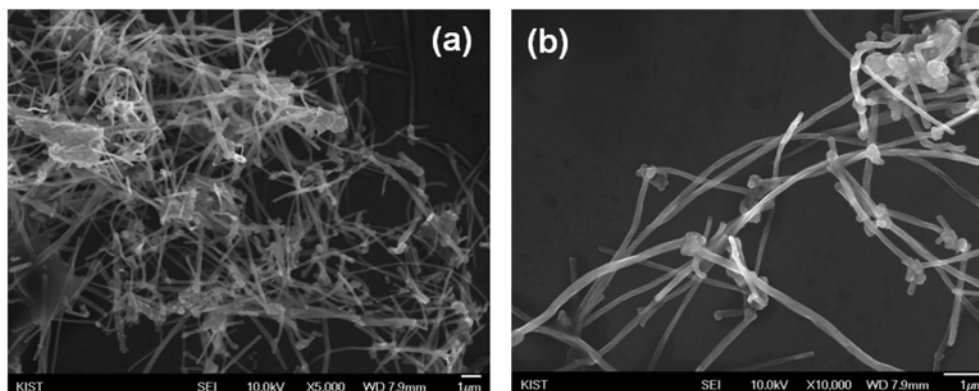


Fig. 1. SEM photograph of pristine vapor grown carbon nano fiber (VGCNF). (b) is a magnified image of (a).

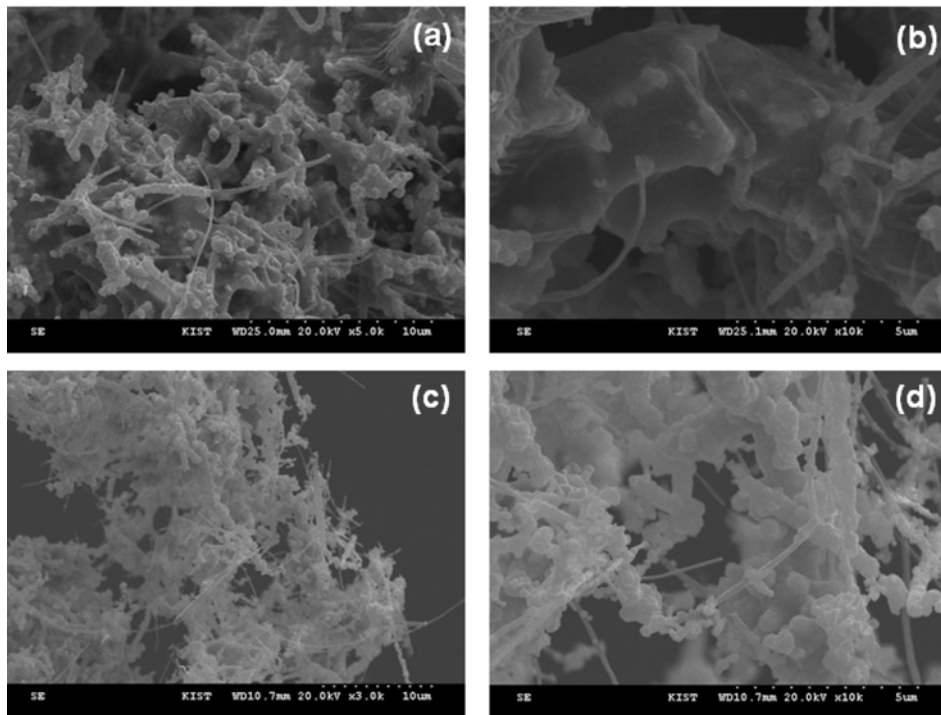


Fig. 3. SEM photographs of copper-electroless-plated VGCNF for preplate time of (a) 30 min and (c) 7 min without surfactant. (b) and (d) are magnified images of (a) and (c), respectively.

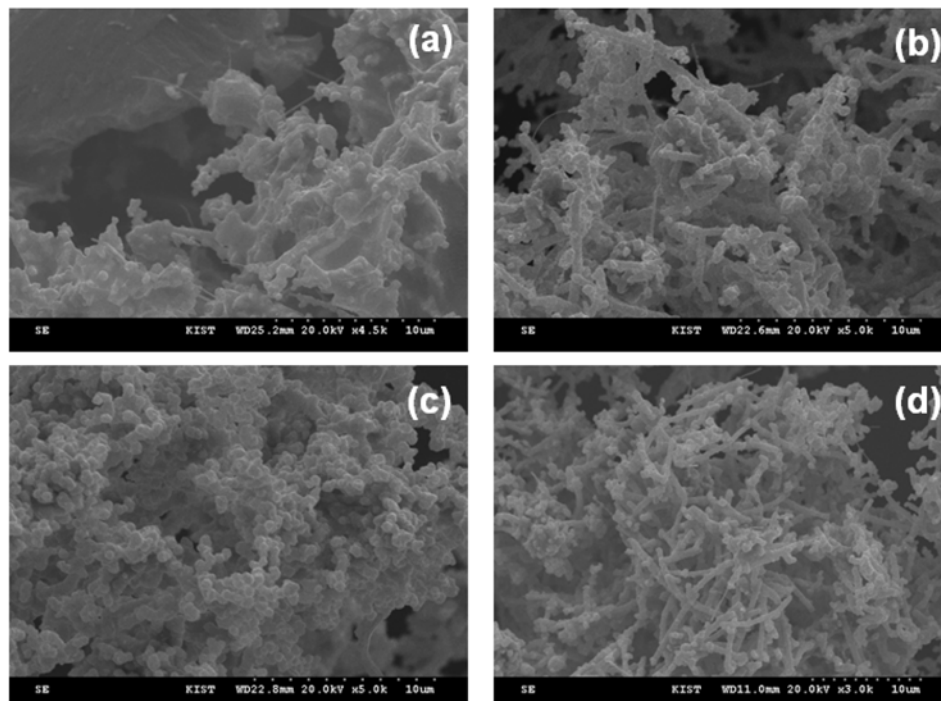


Fig. 4. SEM photographs of copper-electroless-plated VGCNF at different concentration of surfactant and preplate time. (a), (b), (c), and (d) are plated at the conditions of (3), (4), (5), and (6) in Table 3, respectively.

써 구리도금 시 탄소나노섬유들이 서로 엉겨 붙게 된다고 사료된다. 이러한 현상은 그림 3(c), (d)에서와 같이 전처리 시간을 줄임으로써 조금은 해결될 수 있지만 그림에서와 같이 일부 탄소나노섬유들의 뭉침 현상과 그에 따른 구리도금 시 탄소나노섬유의 엉겨 붙는 현상은 피할 수 없었으며, 또한 그림 3(d)에서 관찰되는 바와 같이 일부 탄소나노섬유 위의 구리 도금상태가 불량함이 관찰되었다.

그림 4는 표 2의 조건 3~6과 같이 구리 무전해 도금 전 탄소나노섬유의 분산상태를 개선하기 위해 분산제를 사용하여 탄소나노섬유를 분산시킨 후 구리 무전해 도금을 행한 시료의 SEM사진들이다. 이때 분산제의 농도는 저농도( $3.125 \times 10^{-4}\%$ )와 고농도( $6.25 \times 10^{-4}\%$ )를 갖는 두가지 용액으로 변화시켰으며, 각각 다른 농도의 분산제에 대해 도금 전처리 공정인 민감화 처리와 활성화 처리 시간을 30분씩, 7분씩으로 달리 하였다. 그림 4(a)는 고농도의 분산제를 사용하여 1시간 초음파 교반한 후 민감화, 활성화처리를 각각 30분씩 행한 후의 SEM 사진으로서 탄소나노섬유들 위로 구리도금이 너무 과하게 일어나 탄소나노섬유들이 구리 도금막으로 덮혀져 있는 양상이 관찰되고 있다. 이에 반해 그림 4(b)와 같이 분산제 농도는 높게 유지 한 채 전처리 시간을 각각 7분으로 단축한 후 무전해 도금한 시료에서는 그림 4(a)와 같은 구리 도금막에 의한 탄소나노섬유 덮힘 현상은 사라졌지만 탄소나노섬유가 서로 만나는 부분에서의 약간의 엉킴 현상과 부분적으로 불균일한 두께의 구리도금이 일어나는 것이 관찰되었다. 한편 그림 4(c)와 같이 도금 전처리 시간은 줄이지 않고 각각 30분으로 유지한 채 분산제의 농도를 50% 감소시킨 상태에서 분산처리 한 후 도금한 시료의 경우 그림 4(a)와 같이 고농도의 분산제 용액에서 처리한 시료에 비해 구리 도금막에 의한 탄소나노섬유 덮힘 현상은 많이 줄어들었지만 탄소나노섬유위에 과도한 도금층이 형성되었음이 관찰되었다. 한편, 그림 4(d)는 저농도의 분산제에서 분산 처리한 탄소나노섬유를 짧은 시간 (7분) 동안 전처리를 행한 후 도금한 시료의 경우로서 구리 도금막에 의한 덮힘 현상도 완전히 제거되었으며, 탄소나노섬유의 뭉침 현상도 현저하게 줄어들었을 뿐 만 아니라 각각의 탄소나노섬유 표면에 비교적 균일하게 구리도금막이 형성되었음을 알 수 있었다.

따라서 위의 그림 3~4와 같은 연구결과로부터 알 수 있는 것은 첫째, 분산제 용액의 농도변화 효과로서, 고농도의 분산제를 사용하는 경우 구리 도금막에 의한 탄소나노섬유의 덮힘 현상이 발생하게 되는데 이러한 현상은 분산제의 농도가 높을수록 분산제 처리 후 탄소나노섬유 표면에 잔류하는 분산제의 양이 증가함으로써 분산제에 의한 탄소나노섬유들 간의 엉킴현상이 심화되어 전처리 후 구리도금 시 잔류하는 분산제 위에도 구리가 도금됨으로써 구리도금막이 형성된다고 사료된다. 둘째로, 무전해 도금의 전처리 시간 변화 효과로서 민감화, 활성화 처리시간이 길수록 탄소나노섬유의 뭉침 현상이 심화되는데 이는 전처리 후 탄소나노섬유 표면에 코팅되는 Pd층의 두께 증가 뿐 만아니라 탄소나노튜브가 서로 만나는 부분에서의 과도한 Pd코팅이 탄소나노튜브를 서로 뭉치게 하기 때문으로 사료된다. 즉, 탄소나노섬유 표면의 균일한 구리막 형성을 위해서는 분산제의 농도를 낮춤으로서 탄소나노섬유 표면 및 탄소나노섬유가 서로 만나는 곳에서의 과도한 분산제 잔류를 억제해야 하며, 구리 무전해 도금 전처리 시간을 줄임으로써 Pd 코팅층의 지나친 생성을 억제해야 한다.

한편 그림 5는 고농도의 분산제를 사용하고 각각 30분 동안 전처리한 그림 4(a)와 같은 시료에서

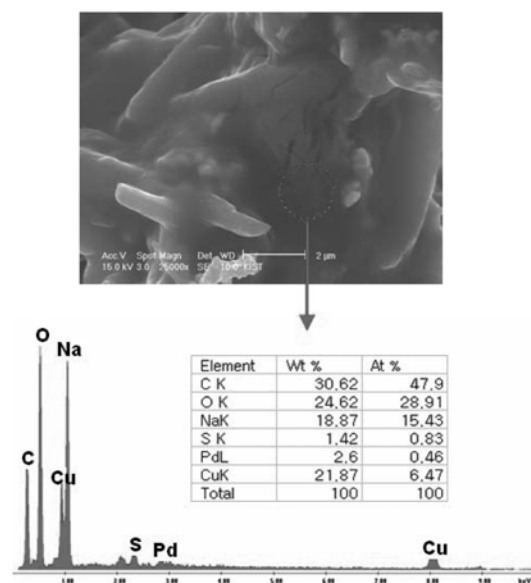


Fig. 5. EDS pattern of copper-electroless-plated VGCFN at the condition of (3) in Table 3.

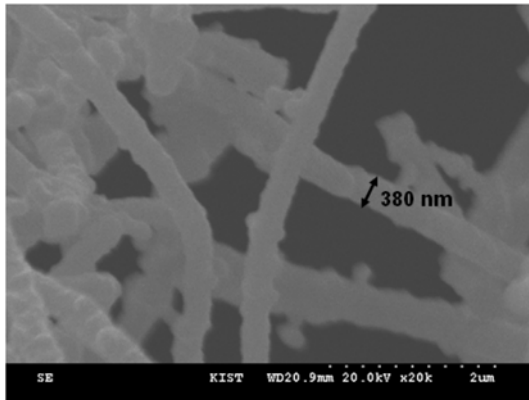


Fig. 6. SEM photograph of copper-electroless-plated VGCNF for 5 min. The details of the plating are presented in Table 3 as the condition of (7).

EDS를 이용하여 구리도금 층의 성분을 분석한 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 구리도금 층 이외에도 많은 양의 C와 O가 검출되었는데 이 결과로부터 아직 많은 양의 분산제가 잔류하고 있음을 알 수 있다.

그림 6은 표 2의 조건 7에서와 같이 탄소나노섬유의 구리 도금층의 두께를 줄이기 위해 그림 4(d)와 같은 공정조건에서 구리를 도금하되 도금시간을 10분에서 5분으로 줄인 조건에서 도금한 후의 SEM사진이다. 즉, 저농도의 분산제를 사용하고 민감화, 활성화 공정을 각각 7분, 도금시간을 5분으로 하여 무전해 도금 하였다. 그림 4(d)의 10분 동안 무전해 도금한 시료와 비교할 때 그림 4(d)와 비슷한 양상을 보이고 있는데 구리 도금막에 의한 덮힘 현상도, 탄소나노섬유의 커다란 뭉침 현상도 관찰되지 않았으며, 다만 구리도금 막의 두께만 약 190 nm에서 약 90 nm로 줄어들었음이 관찰되었다. 이 현상은 충분히 예측할 수 있는 결과로서 단순히 무전해 도금 시간의 감소에 따른 도금층의 두께 감소에 기인한다.

따라서 본 연구에서는 탄소나노섬유의 구리 무전해 도금 시 분산제 농도와 도금 전처리 시간과 도금 시간이 탄소나노섬유의 분산 상태와 구리도금에 미치는 영향에 대해 고찰한 바, 분산제를 사용하지 않고 구리 도금을 실시할 때 보다 저농도의 분산제를 사용하며, 도금 전처리 시간을 줄인 후 도금하였을 경우가 탄소나노섬유의 뭉침 현상도 줄일 수 있었으

며 탄소나노섬유 표면에 비교적 균일하게 구리층을 코팅할 수 있었다. 그러므로 탄소나노섬유 표면에 균일한 구리 도금층을 얻기 위해서는 분산제 농도와 무전해 도금의 전처리 시간 조절이 매우 중요함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

탄소나노섬유 표면의 구리 무전해 도금 시 분산제와 전처리 시간의 영향에 대해 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분산제인 폴리카르본산아민을 사용하여 탄소나노섬유를 초음파 분산시킨 결과 분산제를 사용하지 않았을 때보다 탄소나노섬유의 분산상태가 개선되었다.
2. 분산제의 농도가 높을수록 구리 무전해 도금 후 구리 도금막에 의한 탄소나노섬유의 덮힘 현상이 발생하게 되며, 이 현상은 분산제 처리 후 탄소나노섬유 표면에 잔류하게 되는 분산제의 양이 증가하기 때문이다.
3. 무전해 도금의 전처리 시간이 길수록 탄소나노섬유의 뭉침 현상이 심화되는데 이는 전처리 후 탄소나노섬유 표면에 코팅되는 Pd층의 두께증가와 탄소나노튜브가 서로 만나는 부분에서의 과도한 Pd코팅 때문이다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 부품소재기술개발사업의 지원에 의해 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- [1] S. B. Lee, K. Matsunaga, Y. Ikuhara and S.-K. Lee: Mater. Sci. Eng. A, **449-451** (2007) 778.
- [2] M. Y. Chen, Z. Bai, S. C. Tan and M. R. Unroe: Wear, **252** (2002) 624.
- [3] Y. K. Choi, K. I. Sugimoto, S. M. Song and M. Endo: Mater. Lett., **59** (2005) 3514.
- [4] Y. Zhou, F. Pervin, S. Jeelani and P. K. Mallick: J. Mater. Proc. Tech., **198** (2008) 445.
- [5] S. Maensiri, P. Laokul, J. Klinkaewnarong and V. Amornkitbamrung: Mater. Sci. Eng. A, **447** (2007) 44.
- [6] J. Niedziolka, M. A. Murphy, F. Marken and M. Opallo: Electrochimica Acta, **51** (2006) 5897.

- [7] A. Rohatgi, J. P. Thomas, J. N. Baucom, W. R. Pogue III, L. B. Cerully, D. M. Ebenstein and K. J. Wahl: *Scrip. Mater.*, **58** (2008) 25.
- [8] R. Sadeghian, S. Gangireddy, B. Minaie and K.-T. Hsiao: *Compo. Part A, Appl. Sci. Manufac.*, **37** (2006) 1787.
- [9] F. Dalmas, J.-Y. Cavaillé, C. Gauthier, L. Chazeau and R. Dendievel: *Compo. Sci. Tech.*, **67** (2007) 829.
- [10] T.-H. Hou, C.-H. Su and W.-L. Liu: *Powder Tech.*, **173** (2007) 153.
- [11] S.-H. Yoon, S. Lim, S.-H. Hong, I. Mochida, B. An and K. Yokogaw: *Carbon*, **42** (2004) 3087.
- [12] G. G. Tibbetts, M. L. Lake, K. L. Strong and B. P. Rice: *Compo. Sci. Tech.*, **67** (2007) 1709.